

Family list

1 application(s) for: JP2001172302 (A)

1 CELLULOSE CARBAMATE SPONGE AND ITS PRODUCTION METHOD**Inventor:** TSUKUDA NORIAKI ; SAITO HIDENAO **Applicant:** RENGU CO LTD**EC:****IPC:** C08B15/06; C08L101/16; C08B15/00; (+2)**Publication info:** JP2001172302 (A) — 2001-06-26

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-172302

(43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl.

C08B 15/06

(21)Application number : 11-357770

(71)Applicant : RENGU CO LTD

(22)Date of filing : 16.12.1999

(72)Inventor : TSUKUDA NORIAKI
SAITO HIDENAO

(54) CELLULOSE CARBAMATE SPONGE AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cellulose carbamate sponge having a homogeneous porous structure and safe and easy in handling and manufacture, and its production method.

SOLUTION: The method for preparing a cellulose sponge comprises adding a perforating agent into a cellulose carbamate solution and coagulating the resulting solution.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-172302
(P2001-172302A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 B 15/06		C 0 8 B 15/06	4 C 0 9 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-357770	(71) 出願人	000115980 レンゴー株式会社 大阪府大阪市福島区大開 4 丁目 1 番186号
(22) 出願日	平成11年12月16日 (1999. 12. 16)	(72) 発明者	築田 憲明 福井県坂井郡金津町自由ヶ丘 1 丁目 8 番10号 レンゴー株式会社福井研究所内
		(72) 発明者	斎藤 秀直 福井県坂井郡金津町自由ヶ丘 1 丁目 8 番10号 レンゴー株式会社福井研究所内
		(74) 代理人	100074206 弁理士 鎌田 文二 (外 2 名) Fターム(参考) 4C090 AA02 AA05 BA25 BB62 BD25 DA05 DA21

(54) 【発明の名称】 セルロースカルバメートスポンジ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 取扱い及び製造が安全かつ容易で、均一な多孔構造を有するセルロースカルバメートスポンジ及びその製造法を提供することを目的とする。

【解決手段】 セルロースカルバメート溶液に多孔化剤を添加し、凝固することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 置換度が 0.05～1、かさ比重が 0.01～0.5 g/cm³ の範囲であるセルロースカルバメートスポンジ。

【請求項 2】 セルロースカルバメート溶液に多孔化剤を添加し、凝固することを特徴とするセルロースカルバメートスポンジの製造方法。

【請求項 3】 上記多孔化剤は、芒硝、含水ゲル粒子、無機炭酸塩又は界面活性剤から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 2 に記載のセルロースカルバメートスポンジの製造方法。

【請求項 4】 セルロースカルバメート溶液に多孔化剤を添加し、加熱によって凝固と再生を同時に行うことを特徴とするセルローススポンジの製造方法。

【請求項 5】 上記多孔化剤は、芒硝、含水ゲル粒子又は界面活性剤から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 4 に記載のセルローススポンジの製造方法。

【請求項 6】 請求項 2 又は 3 のいずれかに記載の製造方法で得られたセルロースカルバメートスポンジを、アルカリ溶液によって再生することを特徴とするセルローススポンジの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、セルロースカルバメートスポンジ及びその製造方法に関する。また、多孔化剤を添加したセルロースカルバメート溶液の凝固と再生を同時に行うこと、あるいはセルロースカルバメートスポンジを再生することによりセルローススポンジを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にセルローススポンジは、食器洗浄などの日用品分野を始めとして、緩衝材、吸液材、微生物固定化担体及び薬剤放出担体等、種々の材料に使用されている。

【0003】上記セルローススポンジは、セルロースザントゲン酸塩を水又はアルカリに溶解したビスコースに、補強繊維や芒硝を混合して成形し、加熱凝固させた後、酸処理による再生を行うことで製造されている。

【0004】しかし、上記ビスコースは、調製時に極めて毒性の高い二硫化炭素を使用し、かつ酸処理されるときに、遊離した二硫化炭素が酸と反応して、やはり有害な硫化水素を副生する。さらには、セルローススポンジ内に残存した硫黄化合物を除去するために、製造工程中に脱硫工程を加える必要もある。

【0005】これに対し、セルロースをカルバメート化してスポンジを得る方法を考えることができる。カルバメート基を付与することにより、セルローススポンジとしての機能を発揮する他、優れた金属等の吸着能や耐生分解性を発揮することが期待される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、カルバメート基を有するセルロースカルバメートスポンジはこれまでに知られていない。例えば、特開昭 61-89201 号公報や特公昭 63-36601 号公報には、繊維又はフィルムを製造するために、便宜上、セルロースカルバメート溶液を使用した例が開示されている。しかし、これは、スポンジを得るものではなく、また、カルバメート基の機能を有効に利用したものではない。

【0007】セルロース誘導体スポンジとしては、特開平 7-242767 号公報に、ビスコースに芒硝とアクリロニトリルを添加して製造したシアノエチル化セルローススポンジが開示されている。しかし、原料としてビスコースを用いるので、上記の問題点を有する。また、このシアノエチル化セルローススポンジは、セルラーゼ耐性を増加させることを目的としており、シアノエチル基の機能を有効に利用しようとしたものではない。

【0008】カルバメート基の機能を利用した発明としては、特開平 9-99238 号公報に、ビスコースから製造した多孔性で粒子状の再生セルロース材料をカルバメート化して、水処理吸着剤として利用する方法が提案されている。しかし、固液の不均一反応となるため、均一にカルバメート化反応を行うことは極めて困難である。さらに、原料としてビスコースを用いるので、上記の問題点を有する。さらにまた、ビスコースからの多孔性セルロース材料を成形後にカルバメート化反応を行うため、製造工程数の大幅な増加につながって現実的ではない。

【0009】そこで、この発明は、上記問題点を解決し、取扱い及び製造が安全かつ容易で、均一な多孔構造を有するセルロースカルバメートスポンジ及びその製造法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明は、置換度が 0.05～1、かさ比重が 0.01～0.5 g/cm³ の範囲であるセルロースカルバメートスポンジを提供することにより、上記の課題を解決したものである。

【0011】上記のセルロースカルバメートスポンジは、セルロースを尿素、ビウレット等でカルバメート化した後、アルカリ溶液に溶解してセルロースカルバメート溶液にし、これに多孔化剤を添加し、凝固することにより製造することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態を説明する。

【0013】この発明にかかるセルロースカルバメートスポンジは、置換度が 0.05～1、かさ比重が 0.01～0.5 g/cm³ の範囲であるものである。

【0014】上記置換度とは、セルロース中の一グルコース単位に対するカルバメート基の平均の置換数をいう。置換度が 0.05 より小さいと、金属吸着能や耐生

分解性が充分発揮されない場合がある。また、カルバメート基と置換できるセルロースの水酸基は、主として6位の水酸基といわれており、置換度が1を超えるものを製造することは困難である。

【0015】上記かさ比重とは、空隙や気孔を有するスポンジについて、一様な密度分布をなすものと見なした場合の比重をいう。かさ比重が 0.01 g/cm^3 より小さいと、成形体の機械的強度が著しく低下する。また、 0.5 g/cm^3 より大きいと、強度は高いが、単位容積あたりの空隙が小さくなって、柔軟性、吸液性等の特性が著しく低下する。

【0016】次に、上記の条件を満たすセルロースカルバメートスポンジの製造方法を説明する。

【0017】まず、セルロースを尿素溶液に含浸させた後、一旦乾燥して水分を除去する。次に、尿素の融点以上に加熱して反応させることでセルロースカルバメートを合成する。このとき、置換度は反応温度や反応時間で制御できるが、反応温度が高すぎたり、反応時間が長すぎると重合度の低下が著しいので、目的によって反応条件を適宜選択する。なお、上記の方法以外に公知の方法によっても、セルロースカルバメートを製造することができる。

【0018】次いで、セルロースカルバメートをアルカリ溶液に溶解してセルロースカルバメート溶液を製造し、このセルロースカルバメート溶液に多孔化剤を添加し、凝固する。これによりセルロースカルバメートスポンジが得られる。

【0019】上記アルカリ溶液は、アルカリ性を有する溶液であれば特に限定されず、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等任意の溶媒が使用される。アルカリ溶液として水酸化ナトリウム水溶液を使用した場合、そのアルカリ水溶液のアルカリ濃度は5～12重量%が好ましい。5重量%より低いと、セルロースカルバメートの溶解性が低くなる。また、12重量%より高いと粘度が高くなり、多孔化剤との混合が難しくなる。また、アルカリ溶液へのセルロースカルバメートの溶解温度は、セルロースカルバメートがアルカリ溶液中で不安定なことから、低温の方が好ましい。

【0020】セルロースカルバメート溶液中のセルロースカルバメート濃度は3～15重量%が好ましい。3重量%より低いと、セルロースカルバメートスポンジの機械的強度が低くなる。また、15重量%より高いと、粘度が高くなり、多孔化剤との混合が難しくなる。

【0021】上記多孔化剤とは、セルロースカルバメート溶液を凝固する際に、多孔化するための薬剤であり、多孔化剤の種類や使用量は、セルロースカルバメートスポンジの多孔構造やかさ比重などの物性に依りて適宜選ばれる。例えば、芒硝、含水ゲル粒子、無機炭酸塩、界面活性剤等があげられる。

【0022】上記多孔化剤が芒硝の場合、その粒度は目

的とする孔径に依りて適宜選ばれる。また、その使用量は、目的とするかさ比重に依りて適宜選られ、セルロースカルバメート溶液に含まれるセルロースカルバメート重量に対して1～100倍が好ましい。このとき製造できるセルロースカルバメートスポンジは、多孔化剤の芒硝が溶出することにより連通孔となる。

【0023】上記多孔化剤が含水ゲル粒子の場合、その使用量は、目的とするかさ比重に依りて適宜選られ、セルロースカルバメート溶液に含まれるセルロースカルバメート重量に対して0.05～100倍が好ましい。上記含水ゲル粒子としては、寒天、カラギーナン、ガラクトグルコマンナン、グルコマンナン、キサンタンガム、ゼラチン、コラーゲン等の含水ゲル粒子をあげることができる。このとき、製造できるセルロースカルバメートスポンジは、多孔化剤の含水ゲル粒子が融解して流出することにより連通孔となる。

【0024】上記多孔化剤が無機炭酸塩の場合、その使用量は、目的とするかさ比重に依りて適宜選られ、セルロースカルバメート溶液に含まれるセルロースカルバメート重量に対して0.5～5倍と、芒硝や含水ゲル粒子に比べて非常に少なく済む。ただし、この方法は無機炭酸塩が酸と接触して、炭酸ガスが発生して発泡することを利用するため、比較的薄いスポンジでないと均一な多孔構造が得られない。このとき製造されるセルロースカルバメートスポンジは、炭酸ガスが抜け道として、表面に向かって延びた孔形状となる傾向にある。上記無機炭酸塩としては、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等があげられる。

【0025】上記多孔化剤が界面活性剤の場合、界面活性剤を添加したセルロースカルバメート溶液を高速で攪拌して泡立て、それを凝固することにより多孔化する。その使用量は、目的とするかさ比重に依りて適宜選られ、セルロースカルバメート溶液に含まれるセルロースカルバメート重量に対して0.1重量%以上溶解度以下と、上記の芒硝、含水ゲル粒子又は無機炭酸塩に比べてさらに非常に少なく済む。0.1重量%よりも少ないと、気泡が発生させても、その気泡が不安定なため、消失する傾向がある。また、界面活性剤の溶解度を越えた量を添加すると、気泡は安定に維持されるが、凝固後に界面活性剤の溶出除去の工程が余分に必要になるので界面活性剤の添加量はセルロースカルバメート溶液への溶解量までが好ましい。このとき製造されるセルロースカルバメートスポンジの構造は極めて細かい独立孔となる傾向がある。

【0026】上記界面活性剤としては、スルホン酸塩、カルボン酸塩等の陰イオン性界面活性剤、アンモニウム塩等の陽イオン性界面活性剤、ポリエーテル、高級アルコール等の非イオン性界面活性剤、ベタイン型、アミドベタイン型、イミダゾリン型、アミノオキシド型等の両性界面活性剤等をあげることができる。

【0027】なお、ブロック状のセルロースカルバメートスポンジを得る場合、多孔化剤として無機炭酸塩を用いると、発泡が不均一になる恐れがあるため、芒硝、含水ゲル粒子又は界面活性剤を用いた方がより好ましい。

【0028】この発明にかかるセルロースカルバメートスポンジに強度が要求される場合には、上記セルロースカルバメート溶液に補強繊維を添加することができる。

【0029】上記補強繊維の種類はセルロースカルバメート溶液への混合分散に支障をきたさない限り、特に限定されるものではない。例えば、麻、パルプ、綿等の天然繊維、レーヨン、コラーゲン等の再生繊維、アセテート等の半合成繊維、ポリエステル、ナイロン、アクリル等の合成繊維、炭素繊維、ガラス繊維等の無機繊維等を単独又は2種類以上混合したものがあげられる。また、それらが物理的、化学的、生物学的手法により改質されていてもよい。

【0030】上記補強繊維の長さは、繊維の種類にもよるが、0.5～30mmが好ましい。0.5mm未満では、繊維による補強効果が現れにくい。また、30mmを超えると繊維同士が絡み合い、毛玉状又はヒモ状のものができやすくなるなど、均一に分散しにくい。

【0031】上記補強繊維の割合は、補強する程度、目的、セルロースカルバメート溶液の固形分濃度にもよるが、セルロースカルバメート溶液に含まれるセルロースカルバメート重量に対して、0.05～2倍が好ましい。0.05倍未満だと、繊維による補強効果が現れにくく、2倍を超えると均一に分散しにくくなる。

【0032】上記補強繊維はセルロースカルバメート溶液に添加、混合することもできるが、その他、セルロースカルバメート溶液調製時に、固体のセルロースカルバメートと補強繊維を同時にアルカリ溶液と混合することもできる。

【0033】上記の多孔化剤及び、必要に応じて補強繊維を添加したセルロースカルバメート溶液の成形は、スポンジ原液を型に入れてもよく、薄いものであればTダイ等から押し出してもよい。

【0034】成形したスポンジ原液は、所定の方法で凝固する。この凝固の方法としては、酸溶液による方法、塩溶液による方法、有機溶媒による方法等があげられる。酸による凝固を行う場合、その酸としては、硫酸や塩酸などの無機酸、酢酸などの有機酸を使用することができる。凝固方法としては、成形したスポンジ原液を、上記の酸に浸漬等する方法があげられる。この時の酸濃度は、硫酸の場合、0.1～5規定が好ましい。0.1規定より希薄だと凝固に時間がかかり、また5規定より濃厚な場合は、酸によるセルロースの加水分解が起きるため、スポンジの強度が著しく低下する。

【0035】塩溶液による凝固方法は、無機塩の濃厚溶液を用いて、塩析によりスポンジ原液を凝固する方法である。上記塩としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモ

ニウム、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム等があげられ、これらを単独あるいは適宜混合して使用することができる。

【0036】有機溶媒による凝固方法は、有機溶媒を用いてスポンジ原液から水分を脱水し、スポンジ原液を凝固する方法である。上記有機溶媒としては水溶性のものがよく、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等があげられる。

【0037】また、これらの凝固液を組み合わせ使用してもよい。

【0038】上記の凝固の際に多孔化剤は、溶出、融解、発泡等を生じ、得られるセルロースカルバメートの凝固体は、スポンジ状となる。

【0039】得られたセルロースカルバメートスポンジは必要に応じて漂白剤等で処理される。漂白剤として次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いる場合、漂白工程はスポンジ原液を凝固、水洗後に行ってもよい。あるいは、漂白剤をセルロースカルバメート溶解時に、溶媒であるアルカリ溶液と同時に添加してもよい。そうすることでセルロースカルバメートの溶解と漂白が同時に行え、製造工程を省略できる。

【0040】セルロースカルバメートスポンジの乾燥方法はいずれでも構わないが、急激に乾燥すると収縮するので、温和な条件が好ましい。

【0041】得られたセルロースカルバメートスポンジは、セルローススポンジの有する柔軟性、吸液性等の性質に併せて、カルバメート基による吸着能や耐生分解性を有する。

【0042】上記セルロースカルバメートスポンジは、そのまま使用することができるが、また、これをセルローススポンジにすることができる。

【0043】すなわち、凝固されたセルロースカルバメートスポンジを、0.1～10%のアルカリ溶液に浸漬することにより、カルバメート基が脱離してセルロースに再生され、セルローススポンジが得られる。このとき、浸漬温度が高いほどセルロースへの再生は迅速に進行する。このアルカリ溶液としては、上記アルカリ溶液を使用することができる。

【0044】ところで、セルローススポンジを得る方法としては、上記の凝固されたセルロースカルバメートスポンジを再生するだけでなく、セルロースカルバメート溶液に上記の多孔化剤及び必要に応じて補強繊維を添加したスポンジ原液を成形し、これの凝固と再生を同時に行う方法をあげることができる。

【0045】このとき、凝固を加熱によって行えば、カルバメート基はアルカリ溶液中で不安定なため、凝固だけでなく再生も同時に起こる。

【0046】このときの温度は、20～250℃が好ましい。凝固温度が20℃より低いと、時間が長くなりすぎ工業的でない。また、250℃より高いと、セルロ

10

20

30

40

50

ースカルバメートの熱分解が始まる。この加熱凝固によつては、セルロースカルバメートの溶解から水洗まで、全行程がアルカリ雰囲気下で行えることから、酸の浪費を減らすことができる。さらに、ビスコースの場合と比べて、脱硫工程が不要であることから製造工程を簡略化できる。このとき使用できる多孔化剤としては、芒硝、含水ゲル粒子、界面活性剤があげられる。

【0047】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、これらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0048】（セルロースカルバメート溶液の製造）N材溶解パルプを50%尿素水溶液に浸漬後、遠心分離機により脱液することにより、パルプに乾燥重量比で等倍の尿素を保持させて恒温乾燥機内で乾燥した。次いで、それを145℃で12時間反応させた後、水洗、乾燥させることにより、重合度400、置換度0.16のセルロースカルバメートを得た。

【0049】このセルロースカルバメート（重合度400、置換度0.16）14gを水139.5gに分散し、-5℃で、36%水酸化ナトリウム溶液46.5gを加え、3時間攪拌してセルロースカルバメート溶液（セルロースカルバメート濃度7%、アルカリ濃度8.4%、粘度12,000mPa・s）を調製した。

【0050】（実施例1）上記セルロースカルバメート溶液に含まれるセルロースカルバメート重量に対して、25倍の芒硝（硫酸ナトリウム十水和物：関東化学（株）社製）を加え、混合した。これをガラス板上でシート状に成形し、2N硫酸水溶液で1時間凝固した。その後、水洗、乾燥してセルロースカルバメートスポンジを得た。このスポンジは、かさ比重0.067g/cm³、置換度0.12であった。なお、図1に、得られたセルロースカルバメートスポンジのIRスペクトルを示す。

【0051】1715cm⁻¹に、カルバメート基由来のカルボニル基のピークが見られることから、カルバメート化されたスポンジであることが確認できた。

【0052】（実施例2）上記セルロースカルバメート溶液に含まれるセルロースカルバメート重量に対して、1.5倍の炭酸カルシウム（日東粉化工業（株）社製：NS2500）を加え、攪拌混合した。これをガラス板上でシート状に成形し、3N塩酸水溶液で100分凝固、発泡させた。その後、水洗、乾燥してセルロースカルバメートスポンジを得た。このスポンジは、かさ比重0.15g/cm³、置換度0.12であった。

【0053】（実施例3）上記セルロースカルバメート溶液に含まれるセルロースカルバメート重量に対して、15倍の含水ゼラチンゲル粒子を加え、混合した。これを、ガラス板上でシート状に成形し、2N硫酸で1時間凝固した。その後、温水洗、乾燥することにより、セル

ロースカルバメートスポンジを得た。このスポンジは、かさ比重0.077g/cm³、置換度0.15であった。

【0054】なお、上記含水ゼラチンゲル粒子は、5℃においてゼラチン（新田ゼラチン（株）社製）の乾燥粉末を、重量でその4倍の水で膨潤させたものである。

【0055】（比較例1）セロファン製造用ビスコース（セルロース濃度9.5%、塩化アンモニウム価7、アルカリ濃度5.6%、粘度5,500mPa・s）をセルロース濃度7%に希釈した。ビスコースに含まれるセルロース重量に対して、60倍の芒硝を加え、混合した。これをガラス板上でシート状に成形し、105℃で30分加熱凝固、次いで、2N硫酸水溶液でセルロースに再生し、脱硫、漂白処理及び乾燥してセルローススポンジを得た。このスポンジは、かさ比重0.064g/cm³であった。再生の際、硫化水素が発生した。

【0056】（吸着試験）実施例1で得たセルロースカルバメートスポンジ及び比較例1で得たセルローススポンジについてAg⁺の吸着試験を行った。吸着試験は、4ppmのAg⁺水溶液（Clark Lubsの緩衝液：pH5.8）50mlに、各試料150mgを添加し、1時間続けて振とうした後、上澄み液の残存Ag⁺濃度を原子吸光光度計（島津製作所AA-6500S）を使用して検量線法により測定した。その結果、Ag⁺除去率がセルローススポンジでは3%なのに対し、セルロースカルバメートスポンジでは12%であった。このことから、セルロースカルバメートスポンジはセルローススポンジよりAg⁺の吸着能に優れた特性を持つことがわかった。

【0057】（実施例4）上記セルロースカルバメート溶液100gに対して、0.2gの界面活性剤（ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド：東京化成（株）社製）を加え、高速攪拌により気泡を大量に含んだセルロースカルバメート混合液を得た。これを、ガラス板上でシート状に成形し、110℃で1時間凝固・再生した。その後、水洗してセルローススポンジを得た。このスポンジは、かさ比重0.075g/cm³であった。また、置換度は0.03と、ほぼ完全に再生したスポンジであることが確認できた。

【0058】（実施例5）実施例1で製造したセルロースカルバメートスポンジを80℃の1%水酸化ナトリウム溶液で1時間再生してセルローススポンジを得た。なお、図2に、得られたセルローススポンジのIRスペクトルを示す。図1で見られたカルバメート基由来のカルボニル基のピークが消失し、置換度も0.02と、ほぼ完全にセルロースに再生したスポンジであることが確認できた。

【0059】

【発明の効果】この発明によれば、気孔が均一に分布したセルロースカルバメートスポンジを安全に、かつ容易

に製造することができ、また、このセルロースカルバメートスポンジは、 Ag^+ に対して高い吸着性を示した。

【0060】また、このセルロースカルバメートスポンジは、フィルターなどの形態で水処理剤として利用可能である。

【0061】さらに、セルロースカルバメートスポンジ、又はその原料であるセルロースカルバメート溶液を*

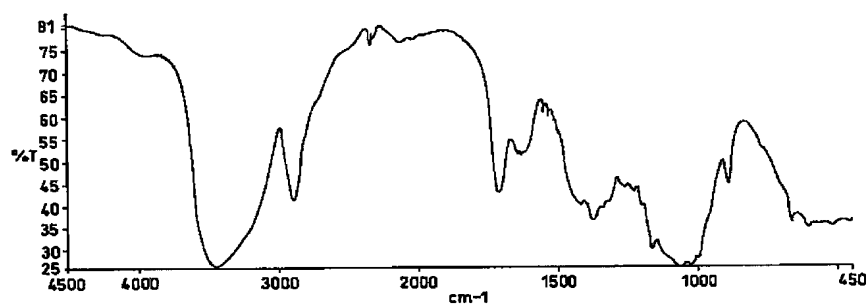
*再生することによって、セルローススポンジを得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において得られたセルロースカルバメートスポンジのIRスペクトル

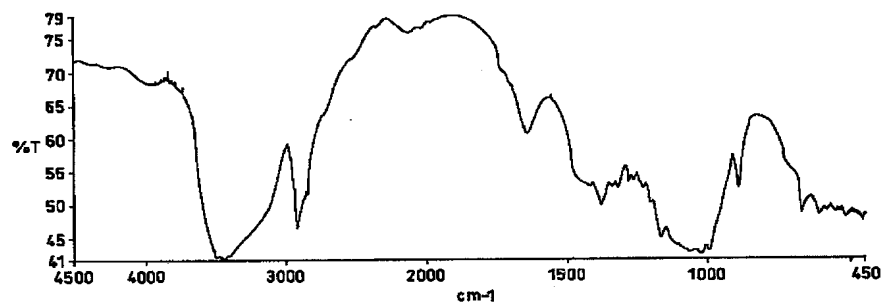
【図2】実施例5において得られたセルローススポンジのIRスペクトル

【図1】



セルロースカルバメートスポンジのIRスペクトル

【図2】



セルローススポンジのIRスペクトル